

УДК 541.64:547 (315.2+538.141)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОГЕННЫХ
ЭМУЛЬГАТОРОВ НА ПРИВИВОЧНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА,
СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Шевчук Л. М., Батуева Л. И., Куварина Н. М.,
Дуйко Н. В., Куликова А. Е.

Изучено влияние природы анионогенных эмульгаторов, отличающихся между собой функциональными группами и насыщенностью углеводородной цепи, на скорость латексной прививочной полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии бутадиен-стирольного латекса. Показано, что существенное влияние на скорость полимеризации оказывает насыщенность углеводородной цепи эмульгатора; наличие двойной связи в углеводородной цепи замедляет скорость прививочной полимеризации. Изучено влияние адсорбционной насыщенности бутадиен-стирольного латекса на степень прививки сополимера метилметакрилата и стирола к бутадиен-стирольному эластомеру. Установлено, что с увеличением адсорбционной насыщенности степень прививки уменьшается, вследствие чего понижается эффективность сополимера как модификатора ударопрочности ПВХ.

Привитые сополимеры бутадиена, стирола и метилметакрилата (МБС), получаемые латексной полимеризацией стирола и метилметакрилата в присутствии бутадиен-стирольного эластомера, находят широкое применение в производстве ударопрочного ПВХ [1—4]. При получении сополимера МБС используются различные анионогенные эмульгаторы [1, 2, 5]. Однако в литературе мало сведений о влиянии природы и концентрации эмульгатора на кинетику прививочной полимеризации и свойства МБС. Представляло интерес изучить влияние концентрации анионогенных эмульгаторов, отличающихся между собой функциональными группами и насыщенностью углеводородной цепи, на кинетику прививочной полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА), степень прививки в полученном сополимере МБС и эффективность сополимера как модификатора ударопрочности ПВХ.

В работе использовали бутадиен-стирольный латекс со следующими характеристиками: адсорбционная насыщенность эмульгатором P_i $10 \pm 2\%$; размер частиц $0,15 \pm 0,01$ мкм; содержание гель-фракции в сополимере $85 \pm 5\%$, связанного стирола $31 \pm 1\%$; содержание сухого вещества в латексе $15 \pm 0,1\%$. Для проведения работ использовали эмульгаторы: лаурилсульфат натрия, сульфанол НП-3 (алкилбензолсульфонат натрия C_{10-12}), соответствующие техническим условиям. Другие эмульгаторы получали реакцией нейтрализации соответствующих кислот и щелочи при температуре $90-95^\circ$, используя едкое кали, синтетические жирные кислоты (СЖК) фракции C_{10-13} , стеариновую и олеиновую кислоты, водный аммиак, соответствующие ГОСТ или ТУ.

Адсорбционную насыщенность каучуковых латексов определяли методом адсорбционного титрования соответствующими растворами эмульгаторов на приборе ВН-5504 для определения поверхностного натяжения латекса. Зависимость адсорбционной насыщенности каучукового латекса от природы и количества эмульгатора приведены на рис. 1. Прививочную полимеризацию 40 вес. ч. стирола и MMA, взятых в соотношении 1 : 1, в присутствии 0,1 вес. ч. персульфата калия и 60 вес. ч. бутадиен-стирольного латекса (в пересчете на сухой остаток) осуществляли при $65, 75, 85^\circ$, pH-среды $10,3 \pm 0,2$ и водном модуле 1 : 3.

Предварительно в течение 15 мин при комнатной температуре и перемешивании проводили насыщение каучуковых частиц бутадиен-стирольного латекса смесью мономеров. Этого времени достаточно для того, чтобы реакционная масса не расслаивалась в течение 6 ч. После проведения прививочной полимеризации с использованием каучуковых латексов с $P_i = 10 \pm 2\%$ новые частицы не образовывались.

Кинетику прививочной полимеризации рассчитывали по суммарному расходованию стирола и MMA во времени с помощью газожидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-102» со стеклянной колонкой длиной 2 м, диаметром 0,4 см (сорбент хроматографа N-AW-HMDC фирмы «Лахема» (Чехословакия), обработанный Реоплекс-400

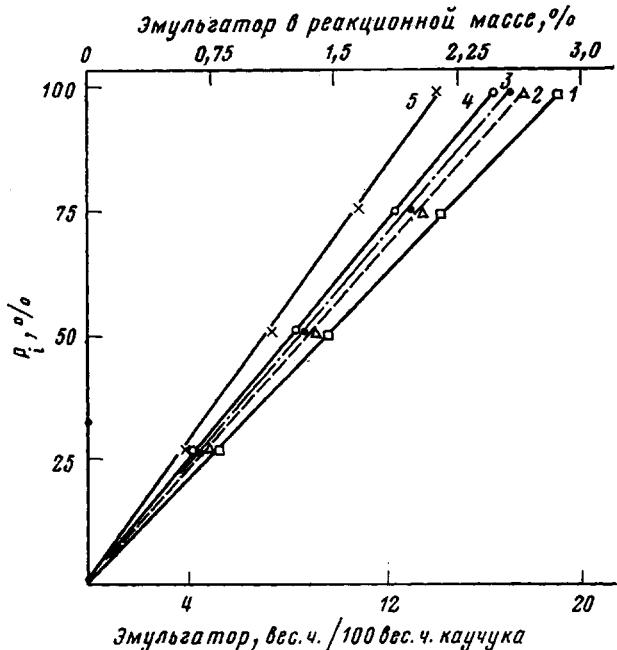


Рис. 1. Зависимость адсорбционной насыщенности каучукового латекса от природы и количества эмульгатора: 1 — олеат калия, 2 — алкилбензолсульфонат натрия, 3 — стеарат аммония, 4 — калиевая соль СЖК, 5 — лаурилсульфат натрия

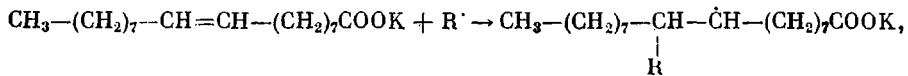
в количестве 15% от веса носителя). Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе ЭВМ-400Л. Разбавленный водой латекс наносили на сетку с подложкой и контрастировали в парах четырехокиси осмия. Степень прививки сополимера MMA и стирола на гель-фракцию бутадиен-стирольного эластомера определяли по формуле $\frac{a \cdot 100 - b \cdot e}{(100 - e)}$, где a и b — содержание гель-фракции в привитом сополи-

мере и эластомерной фазе соответственно, e — содержание эластомерной фазы в сополимере, вес. %. Гель-фракцию определяли весовым методом путем фракционного размыва. Образцы из смеси ПВХ и сополимера МБС готовили и испытывали как описано в работе [6].

Кинетические исследования сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии бутадиен-стирольного латекса с адсорбционной насыщенностью 10% показали, что природа эмульгатора оказывает влияние на прививочную полимеризацию (рис. 2). Видно, что из пяти исследованных эмульгаторов наиболее эффективным по скорости протекания процесса является алкилбензолсульфонат натрия, наименее эффективным — олеат калия.

Ранее было показано [7], что функциональные группы эмульгаторов мало влияют на кинетику сополимеризации. Большее влияние на конверсию оказывает природа углеводородной цепи. Высокая эффективность алкилбензолсульфоната натрия, вероятно, обусловлена большей растворимостью углеводородной части этого эмульгатора в смеси MMA и стирола и большим сродством к эластомеру — сополимеру бутадиена и стирола.

Более низкая конверсия мономеров во времени в системе с олеатом калия объясняется тем, что в присутствии эмульгатора с ненасыщенной углеводородной цепью радикалы, образующиеся при распаде инициатора, взаимодействуют не только с бутадиен-стирольным эластомером, но и с двойными связями эмульгатора по следующей схеме:



что приводит к образованию малоактивных радикалов [5].

Изменяя адсорбционную насыщенность бутадиен-стирольного латекса эмульгаторами от 10 до 100%, мы изучили влияние концентрации эмульгаторов на кинетику прививочной сополимеризации MMA и стирола.

На рис. 3 приводятся кинетические кривые, снятые при различных температурах с двумя эмульгаторами — калиевой солью СЖК и олеатом

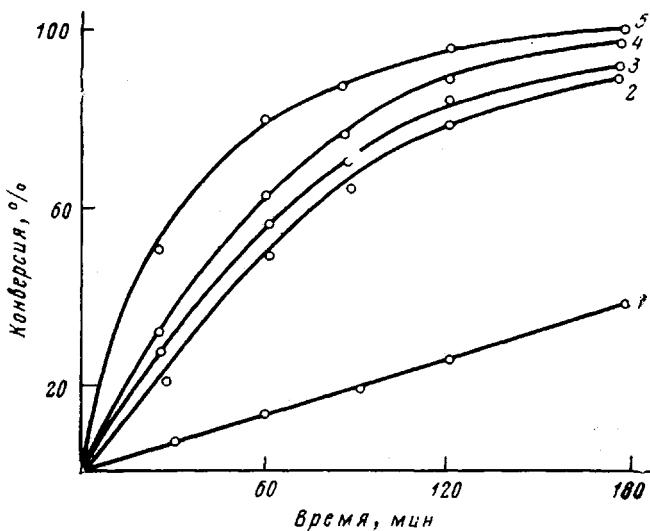


Рис. 2. Влияние природы эмульгатора на конверсию: 1 — олеат калия, 2 — стеарат аммония, 3 — лаурилсульфат натрия, 4 — калиевая соль СЖК, 5 — алкилбензолсульфонат натрия

калия. Из рисунка видно, что с увеличением адсорбционной насыщенности бутадиен-стирольного латекса конверсия мономеров MMA и стирола увеличивается для всех исследуемых эмульгаторов.

На основании экспериментальных данных получена математическая модель кинетики прививочной сополимеризации. Предполагалось, что процесс можно рассматривать как сополимеризацию двух мономеров: метилметакрилата M_1 и стирола M_2 . Модель записывается в виде системы дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{I}]}{dt} &= -k_{\text{и}}[\text{I}] \\ \frac{d[M_1^\cdot]}{dt} &= \frac{w_{\text{и}}}{1+k_{c_2}[\text{M}_2]/k_{c_1}[\text{M}_1]} + k_{21}[M_2^\cdot][M_1] - \\ &\quad - k_{12}[M_1^\cdot][M_2] - k_{t_{12}}[M_1^\cdot][M_2] - k_{t_{11}}[M_1^\cdot]^2 \\ \frac{d[M_2^\cdot]}{dt} &= \frac{w_{\text{и}}}{1+k_{c_1}[\text{M}_1]/k_{c_2}[\text{M}_2]} + k_{12}[M_1^\cdot][M_2] - \end{aligned}$$

$$-k_{21}[M_2][M_1] - k_{12}[M_1][M_2] - k_{11}[M_1]^2$$

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{11}[M_1][M_1] - k_{21}[M_2][M_1]$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{22}[M_2][M_2] - k_{12}[M_1][M_2]$$

Начальные условия: $t=0$, $[I]=[I]_0$, $[M_1]_0=[M_2]_0=0$, $[M_1]=[M_1]_0$, $[M_2]=[M_2]_0$, где $[I]$, $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1]$, $[M_2]$ — концентрации инициатора, растущих радикалов с концевыми группами M_1 и M_2 , мономеров (ме-

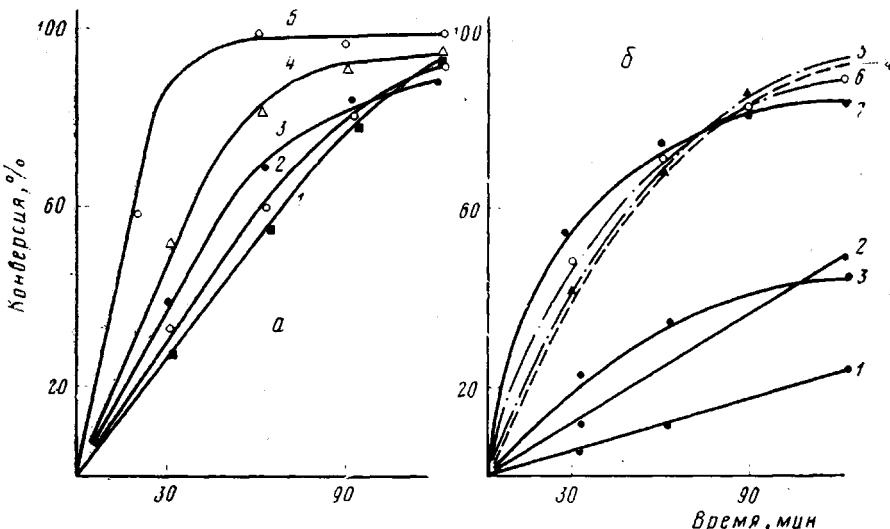


Рис. 3. Влияние адсорбционной насыщенности P_i и температуры на кинетику прививочной полимеризации: а: эмульгатор — калиевая соль СЖК; $P_i=7,5$ (1, 4, 5), 50 (2) и 100% (3); $T=65$ (1–3), 75 (4) и 85° (5); б: эмульгатор — олеат калия; $P_i=10$ (1, 4, 5), 50 (2, 6) и 100% (3, 7); $T=65$ (1–3) и 85° (4–7). Кривая 4 рассчитана по математической модели

тилметакрилата и стирола) соответственно; k_{ij} — константы скоростей элементарных стадий реакции; w_i — скорость инициирования; t — время.

Константа скорости распада персульфата калия

$$k_i = 0,1 \cdot 10^{17} \exp \left\{ -\frac{32500}{RT} \right\}$$

рассчитана на основе экспериментальных данных [8]. Значения констант скоростей элементарных стадий реакции сополимеризации взяты из монографий [9, 10]. Поскольку в литературе [8] есть сведения об ускорении распада персульфата калия в водных растворах эмульгаторов, а также в эмульсиях непредельных углеводородов, то при описании влияния эмульгатора на кинетику процесса сделано предположение, что в присутствии эмульгатора меняется скорость инициирования. Расчетным путем получена зависимость скорости инициирования от адсорбционной насыщенности X каучукового латекса эмульгатором

$$w_i = \psi([I])\varphi(X),$$

где

$$\psi([I]) = 2fk_i[I]; \quad \varphi(X) = A \exp k(X - X_0)$$

($[I]$ — концентрация, а f — эффективность инициатора, A и k — константы, X_0 — начальная адсорбционная насыщенность эмульгатором).

Полученное уравнение применимо для условий, оговоренных в эксперименте.

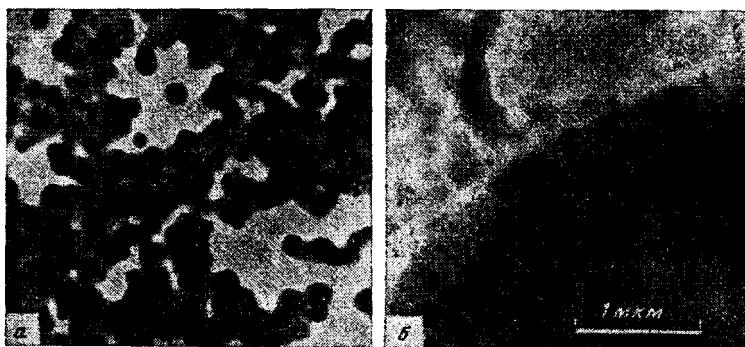


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки латексов сополимера МВС с адсорбционной насыщенностью эмульгатором каучукового латекса, равной 50 (а) и 100% (б)

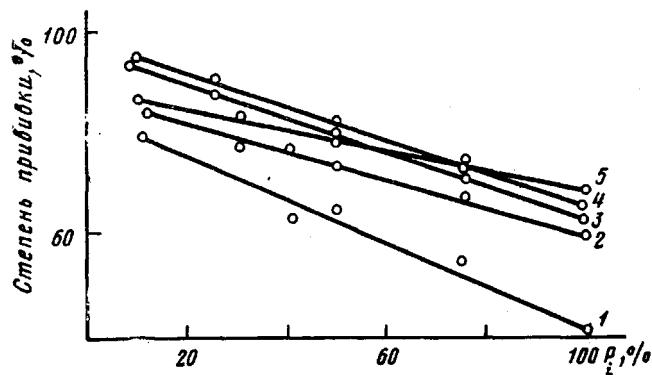


Рис. 5. Зависимость степени прививки в сополимере МВС от адсорбционной насыщенности каучукового латекса и природы эмульгатора:
1 – олеат калия, 2 – стеарат аммония, 3 – калиевая соль СЖК, 4 – лаурилсульфат натрия, 5 – алкилбензосульфонат натрия

Как видно из рис. 3, б, кривая 4, рассчитанная по математической модели, и экспериментальная кривая 5 удовлетворительно совпадают. Энергия активации при проведении прививочной полимеризации в присутствии калиевого мыла СЖК составляет $15,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Скорость полимеризации с увеличением концентрации эмульгатора растет до некоторого предела. Это известно для эмульсионной полимеризации как при получении гомополимеров [11], так и привитых сополимеров [3] и связано с особенностями реакций в полимерных частицах [12, 13]. Наряду с общими закономерностями, наблюдаемыми при проведении латексной полимеризации, прививочная полимеризация имеет свои особенности. Мы провели электронно-микроскопические исследования латексных частиц, образующихся при различных значениях P_i эластомера (рис. 4), и обнаружили, что прививаемые мономеры при конверсии до 50% расходуются только на образование оболочки на частицах исходного латекса [6], хотя следует отметить неравнотолщинность оболочки, особенно в случае 50%-ной адсорбционной насыщенности. При этом она имеет вид серпа, а не сплошного кольца (рис. 4, а). С увеличением значения P_i от 50 до 100%, что соответствует сплошному покрытию эластомерного латекса мономолекулярным слоем эмульгатора, наблюдается, с одной стороны, образование большого количества новых частиц, а с другой — почти полное вырождение оболочки; она имеет вид полусферических наростов (рис. 4, б). Образование новых частиц происходит практически в начале полимеризации. Так, через 15 мин в полимеризационной массе уже обнаруживаются новые частицы, представляющие собой сополимер MMA и стирола, а при-

вый к бутадиен-стирольной частице сополимер стирола имеет вид нарости.

Если проводить прививочную полимеризацию ММА или стирола к бутадиен-стирольному эластомеру с $P_i=100\%$, то также наблюдается образование вырожденной оболочки и большого числа новых частиц соответствующего гомополимера. Следовательно, природа изученных прививаемых мономеров не играет существенной роли.

Надо было полагать, что образование новых латексных частиц и видоизменение оболочки заметно снижает степень прививки сополимера ММА и стирола к бутадиен-стирольному эластомеру. Действительно, как видно из рис. 5, степень прививки в сополимере МБС с увеличением P_i от 10 до 100% заметно уменьшается, при этом в большей степени (от 80 до 37%) в присутствии олеата калия.

Мы исследовали сополимер МБС, имеющий разную степень прививки, в качестве модификатора ударной вязкости ПВХ. Было найдено, что для сополимера МБС со степенью прививки не менее 80% удельная ударная вязкость ПВХ-композиции составляла 9 кГ·см/см², а со степенью прививки 50% — 5 кГ·см/см². Это дает основание заключить, что для получения эффективного модификатора необходимо использовать бутадиен-стирольный латекс с P_i не выше 15—20%.

Поступила в редакцию
20 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Сайто, Японск. пат. 40021, 1971.
2. А. Ясуо, Ю. Харухико, Японск. пат. 31462, 1971.
3. S. Zalwert, E. Krotki, A. Mikolajewicz, M. Starzak, M. Jendroszek, Polimery, 23, 15, 1978.
4. F. Haaf, H. Breuer, J. Stabenow, Angew Makromolek. Chem., 58/59, 95, 1977.
5. А. Е. Куликова, Л. М. Шевчук, Н. В. Кучерова, А. Б. Зайцева, А. В. Лебедев, А. П. Савельев, Т. Б. Заварова, С. Н. Потепалова, В. М. Григоров, В. А. Храмцов, А. П. Кравченко, А. Н. Коряковцев, Л. Н. Малышев, В. И. Манушин, Авт. свид. 544661, 1976; Бюлл. изобретений, 1977, № 4.
6. Л. М. Шевчук, Е. Н. Мильченко, И. Н. Вишневская, А. Б. Зайцева, А. Е. Куликова, Высокомолек. соед., А22, 897, 1978.
7. H. Hopff, J. Fakla, Makromolek. Chem., 88, 54, 1965.
8. А. И. Юрженко, О. П. Бражникова, Н. М. Лихолет, Укр. химич. ж., 21, 596, 1955.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, 1966.
10. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
11. П. М. Хомиковский, Докл. АН СССР, 60, 615, 1948.
12. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 143, 1960.
13. В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, «Химия», 1976, стр. 26.

INFLUENCE OF THE NATURE AND OF THE CONCENTRATION OF IONOGENIC EMULSIFIERS ON THE GRAFT POLYMERIZATION WITH FORMATION OF METHYL METHACRYLATE — BUTADIENE — STYRENE COPOLYMERS

*Shevchuk L. M., Batueva L. I., Kuvarina N. M.,
Duitko N. V., Kulikova A. Ye.*

Summary

The influence of the nature of anionogenic emulsifiers with different functional groups and degree of saturation of hydrocarbon chain on the rate of latex graft polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of butadiene-styrene latex has been studied. The significant influence of the saturation of emulcifier hydrocarbon chain on the polymerization rate is shown, the presence of the double bond in the hydrocarbon chain decreases the rate of graft polymerization. The influence of adsorbtion saturation of butadiene-styrene latex on the degree of grafting of MMA-styrene copolymer to butadiene-styrene elastomer was studied. A decrease of the degree of grafting with increasing of adsorptional saturation is shown and as a result the decrease of the copolymer efficiency as a modifier of PVC impact resistance is observed.